



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06171043 A**(43) Date of publication of application: **21.06.94**

(51) Int. Cl.

**B32B 27/34**  
**A63H 27/10**  
**B32B 27/30**  
**B32B 27/32**  
**// B32B 27/28**

(21) Application number: **04323368**(22) Date of filing: **02.12.92**(71) Applicant: **MITSUBISHI KASEI CORP**

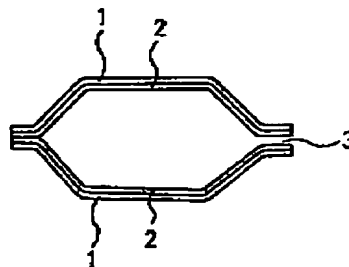
(72) Inventor: **MIYASHITA KAZUHISA**  
**HASEGAWA MASASHI**  
**KATSURA MASAYOSHI**

(54) **BALLOON**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To contrive to improve the floating and form retaining capabilities, flex resistance and humidity resistance by a method wherein the balloon concerned is made of composite film consisting of polyamide-based laminated biaxially stretched film, which has the structure containing three layers made of specified polymers as raw material, and heat-sealing layer.

**CONSTITUTION:** Layer (a) is prepared by mixing 0.3-5wt.% of polymer P with polymer A. Layer (b) is made of polymer B. Layer (c) is prepared by mixing 5wt.% or less of the polymer P with the mixture C of the polymers A and B. The balloon concerned is made of composite film consisting of polyamide-based laminated biaxially stretched film (or base film), which has the structure containing at least two different layers out of the layers (a), (b) and (c) and the thickness of 10-30 $\mu$ m, and heat-sealing layer 2 having the thickness of 10-30 $\mu$ m. The polymer A is aromatic polyamide containing 70mol.% or more of polyamide structural unit in molecular chain. The polymer B is aliphatic polyamide. The polymer P is the mixture of 100-5wt.% of modified polyolefins and 0-95wt.% of polyolefins.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-171043

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/34		7016-4F		
A 6 3 H 27/10		H 9012-2C		
B 3 2 B 27/30		C 8115-4F		
27/32		D 8115-4F		
// B 3 2 B 27/28	1 0 2	6122-4F		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-323368

(22)出願日 平成4年(1992)12月2日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 宮下 和久

茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化成  
株式会社筑波工場内

(72)発明者 長谷川 雅士

茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化成  
株式会社筑波工場内

(72)発明者 桂 昌義

茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化成  
株式会社筑波工場内

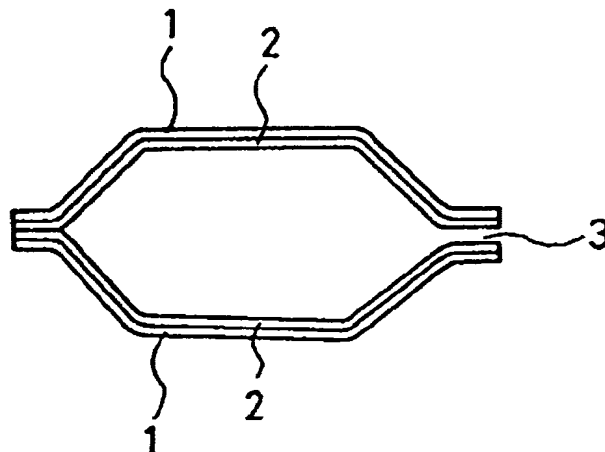
(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 バルーン

(57)【要約】

【目的】 小型バルーンにおいても浮遊能力、形態保持能力が充分満足でき、かつ輸送時の耐屈曲性、降雨にあった際の浮遊能力、形態保持能力に優れ、また印刷性に優れたバルーンを提供する。

【構成】 芳香族ポリアミド重合体とポリオレフィン系重合体との混合物、脂肪族ポリアミド重合体、および上記2種類のポリアミド系重合体とポリオレフィン系重合体との混合物からなる3種類の層のうち、少なくとも2種類の層を含む構造で、厚さ10 $\mu$ ～30 $\mu$ のポリアミド系積層二軸延伸フィルムと、厚さ10 $\mu$ ～30 $\mu$ のヒートシール層との複合フィルムよりなるバルーン。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記組成の重合体(A)、重合体(B)および重合体(P)を原料とし、重合体(A)に重合体(P)が0.3～5重量%混合されてなるものを(a)層、重合体(B)よりなるものを(b)層、重合体(A)と重合体(B)との混合物(C)に重合体(P)が5重量%以下混合されてなるものを(c)層とし、(a)層、(b)層および(c)層のうち少なくとも2種類の層を含む構造で、かつ、厚さ10 $\mu$ ～30 $\mu$ のポリアミド系積層二軸延伸フィルム(基体フィルム)と、厚さ10 $\mu$ ～30 $\mu$ のヒートシール層との複合フィルムよりなるバルーン。

重合体(A)：m-および/またはp-キシリレンジアミンと炭素数6～12の $\alpha$ ,  $\omega$ 脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド構成単位を分子鎖中に70モル%以上含有する芳香族ポリアミド

重合体(B)：脂肪族ポリアミド

重合体(P)：不飽和カルボン酸類とグラフトした変性ポリオレフィン類を100～5重量%とポリオレフィン類0～95重量%の範囲で混合したもの

【請求項2】 ポリアミド系積層二軸延伸フィルムの少なくとも片面にエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物または塩化ビニリデン系共重合体のコーティング膜層を有する請求項1に記載のバルーン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、浮遊能力と形態保持能力の改善されたバルーンに関するものであり、更に詳しくは回転楕円体、球状、円柱状、円錐状、正四面体、立方体、飛行機型、ロケット型等に加工され、玩具、販売促進用品、ショーウィンドー内のデコレーション、屋外での看板等のデコレーション用に好適に用いられるバルーンに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、バルーン製造用の膜材料としては、ナイロンやポリエステル系の布にゴム引きしたものや、ポリ塩化ビニルのシートが用いられている。しかしバルーンとしたあとのガスバリア性を確保しようとすると、膜の厚さを厚くする必要があり、そのためバルーン製造用の膜材料自体の重量が重くなり、これを使用した小型のバルーンは浮遊しなくなるという問題がある。なお、小型のバルーンにあつては、その膜材料として天然ゴムや、ポリエチレンやポリプロピレンにアルミニウム等の金属を真空蒸着したフィルムが用いられている。これら膜材料よりなる小型バルーンは浮遊するが、膜材料のガスバリア性が不十分でガスの漏洩がおこり、形態保持能力に劣り、1～2日でバルーンの張りがなくなり外観が悪くなり、1～4日で浮遊能力が低下し地上に落下してしまう。また、金属を蒸着した二軸延伸ナイロンフィルムとポリエチレンとをラミネートしたフィルムが

使用されているが、やはり形態保持能力に劣るという欠点があり、長時間にわたって張りを失わないバルーンが希求されていた。

【0003】浮遊能力、形態保持能力に優れているバルーンとして、特開平2-43036号公報に記載の二軸延伸ポリビニルアルコール系樹脂層とヒートシール層よりなる膜材料製のバルーンが提案されている。しかしながら、このバルーンは耐ピンホール性に劣り、バルーンを膨らませる前の貯蔵時または輸送時にバルーンにピンホールが発生し易いという問題や、降雨にあうとガスバリア性が急激に低下し、その結果バルーンの張りがなくなり外観が悪くなり、浮遊しなくなるという問題があった。更に、バルーンをデコレーション用途に使用する場合には、バルーン製造用の膜材料に印刷することが多いが、この膜材料は印刷性が悪く、美しい印刷が難しいという問題もあった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実状に鑑み、小型バルーンにも使用でき、しかも浮遊能力、形態保持能力が充分満足でき、かつ輸送時の耐屈曲性、降雨にあった際の浮遊能力、形態保持能力に優れ、また印刷性に優れたバルーンを提供することを目的とし、かかる問題点を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】しかして本発明の要旨とするところは、下記組成の重合体(A)、重合体(B)および重合体(P)を原料とし、重合体(A)に重合体(P)が0.3～5重量%混合されてなるものを(a)層、重合体(B)よりなるものを(b)層、重合体(A)と重合体(B)との混合物(C)に重合体(P)が5重量%以下混合されてなるものを(c)層とし、(a)層、(b)層および(c)層のうち少なくとも2種類の層を含む構造で、かつ、厚さ10 $\mu$ ～30 $\mu$ のポリアミド系積層二軸延伸フィルム(基体フィルム)と、厚さ10 $\mu$ ～30 $\mu$ のヒートシール層との複合フィルムよりなるバルーン。

重合体(A)：m-および/またはp-キシリレンジアミンと炭素数6～12の $\alpha$ ,  $\omega$ 脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド構成単位を分子鎖中に70モル%以上含有する芳香族ポリアミド

重合体(B)：脂肪族ポリアミド

重合体(P)：不飽和カルボン酸類とグラフトした変性ポリオレフィン類を100～5重量%とポリオレフィン類0～95重量%の範囲で混合したものに存する。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係るバルーン製造用の膜材料は、ポリアミド系積層二軸延伸フィルム(以下「基体フィルム」という。)とヒートシール層とよりなる複合フィルムである。基体フィルムの主要な原料は、2種類のポリアミド系重合体と(以

下それぞれ「重合体(A)」、「重合体(B)」という。)とポリオレフィン系重合体(以下「重合体(P)」という。)である。

【0007】ポリアミド系重合体の1種類である重合体(A)は、m-および/またはp-キシリレンジアミンと炭素数6~12の $\alpha$ ,  $\omega$ 脂肪酸ジカルボン酸とからなるポリアミド構成単位を分子鎖中に70モル%以上含有する重合体である。この重合体の具体例としては、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンピメラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド、ポリパラキシリレンアゼラミド、ポリパラキシリレンデカナミドのような単独重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンピメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンセバカミド共重合体のような共重合体等が挙げられる。

【0008】このほか、m-および/またはp-キシリレンジアミンと炭素数6~12の $\alpha$ ,  $\omega$ 脂肪酸ジカルボン酸とからなるポリアミド構成単位を分子鎖中に70モル%以上含有し、この成分と他のポリアミド構成成分とからなる共重合体が挙げられる。他のポリアミド構成成分としては、ジアミン成分、ジカルボン酸成分およびその他の成分が挙げられる。ジアミン成分の具体例には、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンのような脂肪酸ジアミン、ピペラジンビスプロピルアミン、ネオペンチルグリコールビスプロピルアミンのような異節環または異原子含有ジアミン等があり、また、ジカルボン酸成分の具体例には、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸のような脂肪酸ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸のような環状脂肪酸ジカルボン酸等があり、他の成分には、 $\epsilon$ -カプロラクタムのようなラクタム、 $\epsilon$ -アミノカルボン酸のような $\omega$ -アミノカルボン酸等がある。

【0009】また、重合体(A)は、これと相溶性のある重合体(D)を20重量%の範囲まで含有させてもよい。重合体(A)と相溶性のある重合体(D)としては、上に例示されていないポリアミド系重合体や他の熱可塑性樹脂が挙げられる。ポリアミド系重合体の他の1種である重合体(B)は、脂肪酸ポリアミド重合体である。この重合体(B)としては、アミド結合を持つ鎖状のポリアミドであればよく、具体例としては、 $\epsilon$ -カプロラクタムの単独重合体、ポリヘキサメチレンアジパミド、および、 $\epsilon$ -カプロラクタムまたはヘキサメチレンアジパミドを主成分とし、これと共重合可能な化合物2~10モル%とからなる共重合体、等が挙げられる。 $\epsilon$ -カプロラクタムまたはヘキサメチレンアジパミドと共重合可能な化合物としては、脂肪酸ジアミン類と、脂肪酸ジカルボン酸類とのナイロン塩が挙げられる。

【0010】脂肪酸ジアミン類の具体例としては、エチ

レンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられる。脂肪酸ジカルボン酸類の具体例としては、アジピン酸、セバシン酸、コルク酸、グルタル酸、アゼライン酸、 $\beta$ -メチルアジピン酸、デカメチレンジカルボン酸、ドデカメチレンジカルボン酸、ピメリン酸等が挙げられる。これら重合体の中では、 $\epsilon$ -カプロラクタムの単独重合体であるナイロン-6、またはナイロン66と称されるポリヘキサメチレンアジパミドが、安価に入手でき、かつ、二軸延伸操作を円滑に遂行し得るので好ましい。

【0011】混合物(C)は、重合体(A)と重合体(B)との混合物であるが、バージンのもの同士を混合したものであってもよいし、積層フィルムを製造する際に生成する規格外フィルム、またはフィルム側端部の切断端材(耳トリム)等のスクラップ混合物であってもよいし、スクラップ混合物にバージンを加えたのもであってもよい。これら2種類の重合体の混合割合には特に制限はないが、重合体(A)と重合体(B)とを重量比で7:3~1:9の範囲内で選ぶのが好適である。

【0012】重合体(A)、重合体(B)および混合物(C)は、いずれも吸湿性が大きく、吸湿したものを使用すると、原料を熱熔融し押出す際に、水蒸気やオリゴマーが発生し、フィルム化を阻害するので、事前に乾燥して水分含有率を0.1重量%以下とするのが好ましい。これら重合体(A)、重合体(B)および混合物(C)には滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、安定剤、顔料、無機質微粒子等の各種添加剤を、フィルムの性質に影響を与えない範囲で、添加することができる。

【0013】重合体(P)は、主骨格となるポリオレフィン類に不飽和カルボン酸類をグラフト重合した変性ポリオレフィン類とポリオレフィン類とを変性ポリオレフィン類100~5重量%、ポリオレフィン類0~95重量%との範囲で混合したものである。変性ポリオレフィン類が5重量%未満では芳香族ポリアミドへの均一分散効果が悪くなり好ましくない。

【0014】変性ポリオレフィン類の主骨格となるポリオレフィン類および混合するポリオレフィン類の具体例としては、エチレン、プロピレン等のオレフィン類の単独重合体、およびこれらの混合物、または共重合体およびこれらの混合物であり、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ポリプロピレン等が挙げられる。ポリオレフィン類を変性する不飽和カルボン酸類の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等のカルボン酸類、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸等の酸無水物類、またはアクリル酸

カリウム、メタクリル酸カリウム等の酸の金属塩が挙げられる。これら不飽和カルボン酸類は1種類のみでなく2種以上を混合して使用してもよい。

【0015】変性ポリオレフィン類中に占める不飽和カルボン酸類の含有率は、0.01～5重量%の範囲であり、0.01重量%未満では、ポリアミド系混合重量体と均一に混合できず、得られたフィルムはヘイジーとなり、他方5重量%を越えると、製造コストが高くなるばかりか、得られたフィルムの耐屈曲性向上効果が飽和するので、変性ポリオレフィン類中に占める不飽和カルボン酸類の含有率は、5重量%を越えて含有させる必要はない。上記範囲の中で特に好ましいのは、0.1～3重量%の範囲である。

【0016】重合体(P)における変性ポリオレフィン類の主骨格となるポリオレフィン類と混合するポリオレフィン類とは同じである必要はない。また、重合体(P)をポリアミド系重合体中に均一に分散せしめるために、あらかじめ変性ポリオレフィン類とポリオレフィン類を混練りし、ペレット化しておくのが望ましいが、分散性が変わらなければ、これに限定されるものではない。

【0017】本発明に係るバルーン製造用の膜材料となる基体フィルムを構成する3種類の層は、重合体(A)に重合体(P)が混合されてなる(a)層、重合体(B)よりなる(b)層、混合物(C)に重合体(P)が混合されてなる(c)層よりなる。また、基体フィルムの層構成は、(a)層、(b)層、および(c)層のうち少なくとも2種類の層より構成され、(a)層の厚さが、 $3\mu\sim 15\mu$ で少なくとも1層以上含有されており、基体フィルム全体に占める重合体(A)の割合が30重量%以上であることが好ましい。

【0018】この場合(a)層に含まれる重合体(P)の混合割合は、(a)層に含有されているすべての重合体合計量に対して0.3～5重量%の範囲とする必要があり、0.3重量%未満では、得られたフィルムの耐屈曲性の改良効果がなく、他方5重量%を越えると得られたフィルムがヘイジーとなり好ましくない。上記範囲の中で特に好ましいのは、0.5～4重量%である。また、(c)層は、積層フィルム製造時に生じる耳トリム等を使用する場合は、耳トリム等に重合体(P)が含有されているので、これに新たに重合体(P)を加えなくても良い場合があるが、(c)層に含まれる重合体(P)の量を調整する場合には、新たに加えてもよい。(c)層に含まれる重合体(P)の混合割合は、(c)層に含有されているすべての重合体合計量に対して5重量%以下であり、5重量%を越えると得られたフィルムがヘイジーとなり好ましくない。上記範囲で特に好ましいのは、0.1～3重量%である。

【0019】本発明に係るバルーン製造用の膜材料となる基体フィルムは、公知の方法により製造することがで

きる。まず、(a)層、(b)層、および(c)層のうち少なくとも2種類の層より構成され、実質的に無定型で配向していない未延伸積層フィルムを製造する。この未延伸積層フィルムは、単一フィルム同士を接着させるための接着剤が不要で、優れた性能の積層フィルムが得られる共押出法を採用するのがよい。共押出法による製造法は、上記原料を少なくとも2台の押出機により溶解し、フラットダイ、または環状ダイから押出した後、急冷することによりフラット状、または環状の未延伸積層フィルムとする。

【0020】次に、上記の未延伸積層フィルムを、フィルムの流れ(縦軸)方向と、それに直角な(横軸)方向にテンター式逐次二軸延伸法、テンター式同時二軸延伸法、チューブラー式同時二軸延伸法等により二軸延伸する。延伸倍率は、機械的強度およびガスバリア性などの点から縦軸方向、および横軸方向に各々2.5～5倍にするのがよい。

【0021】本発明に係るバルーン製造用の膜材料となる基体フィルムの厚さは、 $10\mu\sim 30\mu$ の範囲とする。この範囲であると優れた形態保持能力と浮遊能力を具備し非常に耐屈曲性の高いバルーンを得ることができる。 $10\mu$ 未満ではガスバリア性、強度面で充分でなく、形態保持能力に劣り、他方 $30\mu$ を越えるとバルーンの重量が大きくなり、形態保持能力はあっても、浮遊能力に劣る。上記範囲で特に好ましいのは、 $12\mu\sim 25\mu$ である。

【0022】また、本発明に係るバルーン製造用の膜材料は、上述した基体フィルムの片面にエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物または塩化ビニリデン系共重合体等のコーティング膜層を設けることによって、本発明の目的は一層効果的に達成される。基体フィルムにコーティング膜層を形成する方法としては、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物、または塩化ビニリデン系共重合体等の溶液や乳濁液を基体フィルムに塗布後、乾燥、製膜する方法が採用できる。この際、接着強度を高めるためにイソシアネート系、ポリエチレンイミン系、有機チタン系などの接着促進剤、ポリウレタン系、ポリエステル系などの接着剤をアンカーコート剤として使用するのがよい。使用する塩化ビニリデン系共重合体の具体例としては、塩化ビニリデンー塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデンーアクリル酸エステル共重合体、塩化ビニリデンーメタクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。基体フィルムに形成するコーティング膜層の厚さは、 $1\mu\sim 5\mu$ の範囲であることが必要であり、厚さが $1\mu$ 未満であるとコーティングした効果が小さく、 $5\mu$ を越えるとコーティング膜層に亀裂がおこり、剥離が発生する恐れがあるので好ましくない。上記範囲で特に好ましい厚さは、 $1.5\mu\sim 4\mu$ である。

【0023】本発明に係るバルーン製造用の膜材料は、

10

20

30

40

50

上記基体フィルムにヒートシール層が積層されてなる。ヒートシール層形成用の樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、接着性ポリエチレン、アイオノマー樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、線状低密度ポリエチレン、またはこれらの共重合体が挙げられる。

【0024】基体フィルムとヒートシール層との積層方法としては、接着剤を使用するドライラミネーション法、またはヒートシール層を構成する樹脂が熔融押し可能な場合は、押しラミネーション法を採用して行うことができる。更に、基体フィルムとヒートシール層を構成する樹脂を積層順で共押しを行い、その後、二軸延伸する方法によってもよい。ヒートシール層は基体フィルムの片面に1層または両面に2層設けてもよい。

【0025】ヒートシール層の厚さ（複層である場合はその合計の厚さ）は、 $3\mu\sim 30\mu$ の範囲とする。この範囲であると優れた浮遊能力と機械的強度を兼ね備えたバルーンを得ることができる。ヒートシール層の厚さが $3\mu$ 未満の場合は、シール強度が充分でなく、他方 $30\mu$ を越える場合は、バルーンの重量が重くなり、その結果大きなバルーンでないと浮遊しなくなる。このような関係から、ヒートシール層の厚さは、バルーンの大きさ、要求強度等に応じ、前記範囲内から適宜選択するのがよい。特に好ましいのは、 $10\mu\sim 25\mu$ である。

【0026】更に、バルーン製造時のヒートシールによる基体フィルムの耐熱性改善のため、基体フィルムのヒートシール層側の反対側に二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム等を積層してもよいがこの場合でも、バルーンを構成する全体の厚さが $60\mu$ 以下、好ましくは $45\mu$ 以下にすることが浮力の点から望ましい。本発明に係るバルーンの形は球形、回転楕円形、ハート形等様々な形につくることができる。例えば、基体フィルムの片面にヒートシール層を形成した膜材料で球形のバルーンを製造する場合は、適当な大きさに切断したバルーン用膜材料のヒートシール層同士を向かい合わせ、ヒートシール層を用いてバルーンの円周をガス注入口を残してヒートシールした後、ヒートシール部の外側を切りとり、注入口よりヘリウム等のガス体を注入し、最後にガス注入口を密封することにより作成できる。

【0027】また、基体フィルムの両面にヒートシール層を形成した膜材料でバルーンを製造する場合は、外側のヒートシール層と内側のヒートシール層を貼り合わせるによりバルーンを作成することができる。ガス体注入口は、ヘリウム等のガス体を注入した後密封するほかに、注入口に逆止弁を取り付けた構造とすることもで

きる。

【0028】本発明におけるバルーンは、玩具用、デコレーション用に好適に使用される。バルーンの大きさとしては、ヘリウム等の比重の軽いガスを $0.2\sim 60$ リットルの範囲で充填できる程度のものが特に好適である。小型バルーンにあつては、基体フィルムおよびヒートシール層ともにできるだけ薄い層構成にするのが好ましく、バルーンの大きさによりそれらの厚さを選ぶのが望ましい。

#### 10 【0029】

【実施例】以下、本発明の内容および効果を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の例に限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において、バルーンの浮遊日数、形態保持日数は、次のように評価したものである。

〈浮遊日数〉ヘリウムを注入したバルーンを、 $25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $50\%$ の環境下で、ヒモにつないで床から $2.5\text{m}$ の高さに浮遊させた日からバルーンが床面に落下するまでの日数を肉眼で観察する方法。

20 〈形態保持日数〉バルーンにヘリウムを注入しその表面を緊張させた日から、ヘリウムが漏洩し、バルーンの表面に多数のシワが発生する状態までの日数を肉眼で観察する方法。

#### 【0030】実施例1

基体フィルムの作製：エチレン含有量が $83\text{mol}\%$ 、メルトフローインデックスが $1.0\text{g}/10\text{分}$ であるエチレン-プロピレン共重合体 $100$ 重量部と、少量のアセトンで溶かした $\alpha, \alpha'$ -ビス- $t$ -ブチルパーオキシ-p-ジイソプロピルベンゼン $0.025$ 重量部、無水マレイン酸 $0.8$ 重量部とを、ヘンシェルミキサー中で混合した。この混合粒状物を、内径 $40\text{mm}\phi$ 、 $L/D=28$ の押出機を用いて $230^{\circ}\text{C}$ で押し出しペレット化して、変性エチレン-プロピレン共重合体を得た。このペレット $20$ 重量%と、メルトフローインデックス $1.5\text{g}/10\text{分}$ であるエチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有量 $2.8\text{mol}\%$ ） $80$ 重量%を混合し、内径 $40\text{mm}\phi$ 、 $L/D=28$ の押出機を用いて $200^{\circ}\text{C}$ で押し出し、ペレット化して、重合体（P）を作成した。

40 【0031】次にポリメタキシリレンアジパミド（三菱ガス化学（株）製、MX-ナイロン6007）（重合体（A））と上記重合体（P）とを $97:3$ の割合で混合した重合体、ポリ- $\epsilon$ -カプロラクタム（三菱化成（株）製、ノバミッド1022）（重合体（B））とフィルムの耳トリム端材粉碎物（重合体（A）と重合体（B）との混合比 $40:60$ 、総重合体に占める重合体（P）の混合割合が $1.2$ 重量%であるもの）を、 $1:1$ の割合で混合した重合体を、 $65\text{mm}\phi$ 押出機2台を使用して各々 $230^{\circ}\text{C}$ で別々に熔融させ、後者を2つに分割後、共押しTダイ内で積層させて3層構造の積層フィルムとして押し出し、 $30^{\circ}\text{C}$ のキャストロールに密着させ

て急冷し、両外層が約 $50\mu$ の重合体(A)、重合体(B)と重合体(P)との混合物、中間層が約 $36\mu$ の重合体(A)と重合体(P)との混合物よりなる積層未延伸フィルムを得た。

【0032】得られた積層未延伸フィルムを $60^{\circ}\text{C}$ の条件下でロール式延伸機にて縦軸方向に3倍延伸し、ついでこのフィルムの端部をテンタークリップで保持し、テンターオープン内で $110^{\circ}\text{C}$ の条件下で横軸方向に3倍に延伸した後、 $205^{\circ}\text{C}$ で6秒間の熱処理を行った。熱処理を行った後のフィルムは、クリップで把持したフィルム両耳部を切りとりスクラップとし、製品フィルム部分はワインダーに巻取り、約 $5.5\mu$ の重合体(A)、重合体(B)と重合体(P)との混合物の層(c)層、約 $4\mu$ の重合体(A)と重合体(P)との混合物の層(a)層、約 $5.5\mu$ の重合体(A)、重合体(B)と重合体(P)との混合物の層(c)層の順に積層された(c)層/(a)層/(c)層の構成の全体の厚さが、約 $15\mu$ のポリアミド系積層二軸延伸フィルム(基体フィルム)を得た。この基体フィルムの片面をコロナ処理して、JIS-K6768に準拠した濡れ試験による濡れを $52\text{dyn}$ 以上とした。このコロナ処理した面に6色印刷をした。外観上はまったく問題なく良好に印刷された。

【0033】複合フィルムの作製：次に、基体フィルムの印刷を施した面にイソシアネート系のアンカーコート剤(東洋モートン(株)製AD-503/CAT-10)を固形分として $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し、溶剤を蒸発させた後、低密度ポリエチレン(三菱化成(株)製ノバテックL-300)を温度 $320^{\circ}\text{C}$ 、厚さ $15\mu$ で押出し、全体として厚さ $30\mu$ の複合フィルムを得た。

【0034】バルーンの作成・評価：上記の手順で得た複合フィルムにつき $40^{\circ}\text{C}$ で2日間エージングを行った後、一辺が $50\text{cm}$ の正方形に切りとり、ヒートシール層同士を重ね合わせ円周を $165^{\circ}\text{C}$ でヒートシールしたと同時に周囲をカットして、図1に示すような直径 $45\text{cm}$ のバルーンを作成し、ヘリウムを注入した。得られたバルーンの層構成の詳細、ヘリウムを注入した後のバルーンの浮遊日数および形態保持日数等を観察し、その結果を表1に示した。

#### 【0035】実施例2

基体フィルムの作製：実施例1の場合と同じ。  
複合フィルムの作製：実施例1におけると同様な方法で基体フィルムに厚さ $20\mu$ の低密度ポリエチレンを積層して、全体として厚さ $35\mu$ の複合フィルムを得た。

【0036】バルーンの作成・評価：上記の手順で得た複合フィルムにつき $40^{\circ}\text{C}$ で2日間エージングを行った後、米国規格MIL-B-131Cに準拠したゲルボーフレックスステスターの装置で200回屈曲処理をしたフィルムを使用したほかは、実施例1におけると同様な方法でバルーンを作成し、ヘリウムを注入した。得られた

バルーンの層構成の詳細、ヘリウムを注入した後のバルーンの浮遊日数および形態保持日数等を観察し、その結果を表1に示した。この例におけるゲルボーフレックスステスター装置での屈曲処理は、膜材料フィルム自体の持つ耐屈曲性を評価するもので、この処理によりピンホールが生じた場合は、できあがったバルーンが膨らまなかったり、バルーンの浮遊日数や形態保持日数が短くなる等の結果となる。

#### 【0037】実施例3

10 実施例1において得られたものと同種の層構成バルーンに、ヘリウムを注入した後、 $25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ の環境下で実施例1におけると同様に浮遊日数および形態保持日数等を観察し、その結果を表1に示した。

#### 【0038】実施例4

20 基体フィルムの作製：実施例1の基体フィルムの片面にアンカーコート剤(武田薬品工業(株)製タケラックA310/A-3(6:1に配合)を酢酸エチルで固形分 $10\%$ に希釈したもの)を固形分として $0.5\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布後 $80^{\circ}\text{C}$ で30秒間乾燥し、更に、塩化ビニリデンラテックス(呉羽化学(株)製DO818)を固形分として $5\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布後 $80^{\circ}\text{C}$ で30秒間乾燥させたもの(乾燥後の塩化ビニリデンコート層の厚さ $3\mu$ )を $40^{\circ}\text{C}$ で40時間エージングした。この基体フィルムの塩化ビニリデンコート層の反対面をコロナ処理して、JIS-K6768に準拠した濡れ試験による濡れを $52\text{dyn}$ 以上とした。このコロナ処理した面に6色印刷をした。外観上はまったく問題なく良好に印刷された。

#### 【0039】

30 複合フィルムの作製：実施例1の場合と同じ。  
バルーンの作成・評価：上記の手順で得た複合フィルムにつき、実施例1におけると同様な方法でバルーンを作成し、ヘリウムを注入した。得られたバルーンの層構成の詳細、ヘリウムを注入した後のバルーンの浮遊日数および形態保持日数等を観察し、その結果を表1に示した。

#### 【0040】比較例1

基体フィルムの作製：実施例1の場合と同じ。  
複合フィルムの作製：実施例1におけると同様な方法で基体フィルムに厚さ $50\mu$ の低密度ポリエチレンを積層して、全体として厚さ $65\mu$ の複合フィルムを得た。  
バルーンの作成・評価：上記の手順で得た複合フィルムにつき、実施例1におけると同様な方法でバルーンを作成し、ヘリウムを注入した。得られたバルーンの層構成の詳細、ヘリウムを注入した後のバルーンの浮遊日数および形態保持日数等を観察し、その結果を表1に示した。

#### 【0041】比較例2

50 基体フィルムの作製：厚さ $12\mu$ の縦横両方向に3倍に二軸延伸したナイロンフィルムの片面にアルミニウム金

属を真空蒸着させたもの。

【0042】複合フィルムの作製：実施例1におけると同様な方法で基体フィルムに厚さ15 $\mu$ の低密度ポリエチレンを積層して、全体として厚さ27 $\mu$ の複合フィルムを得た。

バルーンの作成・評価：上記の手順で得た複合フィルムにつき40℃で2日間エージングを行った後、米国規格MIL-B-131Cに準拠したゲルボーフレックススターの装置で200回屈曲処理をしたフィルムを使用したほかは、実施例1におけると同様な方法でバルーンを作成し、ヘリウムを注入した。得られたバルーンの層構成の詳細、ヘリウムを注入した後のバルーンの浮遊日数および形態保持日数等を観察し、その結果を表1に示した。

#### 【0043】比較例3

基体フィルムの作製：厚さ15 $\mu$ の縦横両方向に3倍に二軸延伸したエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物（エチレン含有量32モル%）フィルムの片面にコロナ処理をして、JIS-K6768に準拠した濡れ試験による濡れを52dyn以上にした面に6色で印刷をしたが、印刷抜けがみられた。

【0044】複合フィルムの作製：実施例1におけると同様な方法で基体フィルムに厚さ15 $\mu$ の低密度ポリエチレンを積層して、全体として厚さ30 $\mu$ の複合フィル

\*ムを得た。

バルーンの作成・評価：上記の手順で得た複合フィルムにつき40℃で2日間エージングを行った後、米国規格MIL-B-131Cに準拠したゲルボーフレックススターの装置で200回屈曲処理をしたフィルムを使用したほかは、実施例1におけると同様な方法でバルーンを作成し、ヘリウムを注入した。得られたバルーンの層構成の詳細、ヘリウムを注入した後のバルーンの浮遊日数および形態保持日数等を観察し、その結果を表1に示した。

#### 【0045】比較例4

基体フィルムの作製：比較例3の場合に同じ。

複合フィルムの作製：実施例1におけると同様な方法で基体フィルムに厚さ15 $\mu$ の低密度ポリエチレンを積層して、全体として厚さ30 $\mu$ の複合フィルムを得た。

【0046】バルーンの作成・評価：上記の手順で得た複合フィルムにつき、実施例1におけると同様な方法でバルーンを作成し、ヘリウムを注入した。得られたバルーンの層構成の詳細、ヘリウムを注入した後のバルーンの25℃、相対湿度90%の環境下での浮遊日数および形態保持日数等を観察し、その結果を表1に示した。

#### 【0047】

#### 【表1】

項 目 No.	外 層	内層	浮遊日数	形態保持日数	備 考
	層構成 厚さ ( $\mu$ )	種類 厚さ			
実施例 1	c / a / c 5.5/4/5.5	LDPE 15 $\mu$	20 日	18 日	—
実施例 2	c / a / c 5.5/4/5.5	LDPE 20 $\mu$	15 日	12 日	屈曲実施
実施例 3	c / a / c 5.5/4/5.5	LDPE 15 $\mu$	15 日	13 日	高温実験
実施例 4	PVDC-c/a/c 3/5.5/4/5.5	LDPE 15 $\mu$	22 日	20 日	—
比較例 1	c / a / c 5.5/4/5.5	LDPE 50 $\mu$	浮遊せず	22 日	—
比較例 2	A1-ONY 12	LDPE 15 $\mu$	7 日	4 日	屈曲実施
比較例 3	EVOH 15	LDPE 15 $\mu$	膨らまず	—	屈曲実施
比較例 4	EVOH 15	LDPE 15 $\mu$	5 日	4 日	高温実験



a: ポリメタキシリレンアジパミドと重合体 (P) との混合物からなる層

c: ポリメタキシリレンアジパミドとポリ-ε-カプロラクタムと重合体 (P) との混合物からなる層

LDPE: 低密度ポリエチレンフィルム

PVDC: 基体フィルムの片面に乾燥後の塩化ビニリデンコート層の厚さが  $3\mu$  となるように塩化ビニリデンラテックスを塗布したもの

Al-ONY: 二軸延伸したナイロンフィルムの片面にアルミニウム金属を真空蒸着させたもの

EVOH: 二軸延伸したエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物 (エチレン含有量 32 モル%) フィルム

表 1 より、本発明に係る層構成により得られたバルーンは、比較例の層構成により得られたバルーンに比較して、耐屈曲性、耐湿性に優れ、浮遊日数、形態保持日数ともに長い期間保持できたことが分かる。

\*

\* 【0049】

【発明の効果】本発明に係るバルーンは、回転楕円体、球体、円柱状、円錐状、正四面体、立方体、飛行機形等に形成され、玩具、販売促進用品、ショーウィンドー内のデコレーション、屋外での看板等のデコレーション用に好適に使用でき、浮遊能力と形態保持能力に優れ、また耐屈曲性、耐湿性および印刷性にも優れるという特別に顕著な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

10 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のバルーンの一例の断面図である。

【符号の説明】

1: 基体フィルム

2: ヒートシール層

3: ヘリウムの注入口

【図 1】

